

[Claim(s)]

[Claim 1] A peroxy group or azo introduced into the surface of inorganic particles is made into a polymerization initiator. The radical polymerization of a vinyl monomer which has a peroxy carbonate group shown by the followingizing 1 or \*\* 2, and the vinyl monomer which has copolymeric to the vinyl monomer is carried out at temperature of 90 \*\* or less. The graft polymerization of the vinyl polymer which has a peroxy carbonate group in a side chain is carried out to the surface of said inorganic particle. A manufacturing method of graft-ized vinyl polymer carrying out the radical polymerization of the target vinyl monomer by making into a polymerization initiator a peroxy carbonate group contained in a graft chain of the non-subtlety particle surface concerned at temperature over 90 more \*\*.

[Formula 1]

As for a hydrogen atom or a methyl group, and R3, R1 and R2 show the alkyl group of the carbon numbers 1-5 among a formula. p is 1 or 2.

[Formula 2]

As for R2, a hydrogen atom or a methyl group, and R3 show an alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-4 among a formula, as for an alkyl group of the carbon numbers 1-5, and R4. q is 0, 1, or 2.

\*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

-----

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacturing method of the graft-ized vinyl polymer which can carry out [ graft ]-izing of the various vinyl polymer to the surface efficiently about the refining material of a polymer material, composite with a polymer material, and the inorganic particles further used as magnetic grant material, a magnetic fluid, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] When using various inorganic particles as magnetic grant material, or when using as the refining material of a polymer material, and composite with a polymer material, it is called for that inorganic particles distribute to homogeneity more in an organic solvent, various kinds of organic materials, and various polymer materials. In order to raise this dispersibility, it is necessary to make small associative strength committed among inorganic particles, or to improve compatibility with carrier fluid.

[0003] It is a method with effective in a non-subtlety particle surface as this means carrying out the graft of the good polymer chain of compatibility to carrier fluid. For example, a peroxy group or azo is introduced into the surface of inorganic particles, and carrying out the graft polymerization of the vinyl polymer using this radical polymerization start group is known as indicated to a polymer journal, the 22nd volume, and 827 pages (1990).

[0004] So that it may be indicated to Society of Polymer Science, Japan proceedings, the 40th volume, and 1686 pages (1991), The graft of the polymer which has a COOK basis and a  $\text{CO}+\text{ClO}_4^-$  group in a pendant is carried out to the non-subtlety particle surface. By using a COOK basis as a polymerization start group, and carrying out anionic polymerization by making this graft chain into a scaffold, furthermore, or carrying out cationic polymerization by using a  $\text{CO}+\text{ClO}_4^-$  group as a polymerization start group. Making the amount of grafts of polymer to a non-subtlety particle surface increase, and raising the dispersibility of inorganic particles is examined.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it was called for that the amount of grafts of polymer may be insufficient for the former method, it may be unable to reveal sufficient dispersibility, and raises the graft efficiency of vinyl polymer farther by the

target use.

[0006]There was a problem that its adjustment of reaction conditions, such as pH, concentration, and temperature, is complicated since the latter method is based on a cationic polymerization method or an anionic polymerization method while it is useful as a method to which the amount of grafts of polymer is made to increase. control of a reaction was complicated, or the monomer which can polymerize received restrictions.

[0007]While this invention is made paying attention to the problem of these former and the purpose can raise the graft efficiency of vinyl polymer to inorganic particles, Control of a polymerization reaction is easy and providing the manufacturing method of little grafted vinyl polymer has restrictions of the vinyl monomer used for a polymerization reaction.

[0008]

[Means for Solving the Problem]To achieve the above objects, in a manufacturing method of grafted vinyl polymer of this invention. A peroxy group or azo introduced into the surface of inorganic particles is made into a polymerization initiator. The radical polymerization of a vinyl monomer which has a peroxy carbonate group shown by the above-izing 1 or \*\* 2, and the vinyl monomer which has copolymeric to the vinyl monomer is carried out at temperature of 90 \*\* or less. The graft polymerization of the vinyl polymer which has a peroxy carbonate group in a side chain is carried out to the surface of said inorganic particle. It is characterized by carrying out the radical polymerization of the target vinyl monomer by making into a polymerization initiator a peroxy carbonate group contained in a graft chain of the non-subtlety particle surface concerned at temperature over 90 more \*\*.

[0009]Next, each constituent features of this invention is explained in detail. First, inorganic particles used by this invention are explained. This inorganic particle is not limited especially as long as it has a reactant group which can introduce into that surface a peroxy group or azo which is a polymerization start group. For example, silica, titanium oxide, ferrites, carbon black, etc. are applicable. There are also no restrictions of the particle diameter and it is broadly considered as an object from a several nanometers ultrafine particle to a thing of a several 100-micrometer order which has comparatively large particle diameter.

[0010]Next, how to carry out the graft copolymerization of the peroxy group content vinyl polymer to this non-subtlety particle surface is explained. About introduction of a peroxy group to a non-subtlety particle surface, or azo, it is carried out in accordance with a publicly known method. For example, azo can be introduced into the surfaces, such as silica, titanium oxide, and a ferrite, by polymer journal, the 22nd volume, and a

method indicated to 827 pages (1990). That is, an OH radical which exists in a non-subtlety particle surface is made into a reactive site, and it is introduced according to a reaction formula shown in following \*\* 3 and \*\* 4.

[0011]

[Formula 3]

[0012]However, M expresses inorganic particles.

[0013]

[Formula 4]

[0014]Next, the manufacturing method of graft-ized vinyl polymer by the graft-ized reaction of peroxy group content vinyl polymer to a non-subtlety particle surface is explained. Graft-ized vinyl polymer under existence of the inorganic particles which were prepared by the above methods and which have a peroxy group or azo on the surface, It is compounded by the radical copolymerization reaction of the compound which constitutes target vinyl polymer and is shown by \*\* 1 or 2, and this and the vinyl monomer which has copolymeric under the conditions which make the peroxy group concerned or azo the source of a polymerization start. The blending ratio of the compound of \*\* 1 and 2 has one to 100 preferred weight section to vinyl monomer 100 copolymeric weight section. In less than one weight section, in the graft-ized reaction of vinyl polymer performed by a next stage, since improvement in graft efficiency cannot call it fitness, it is not desirable. Even if it exceeds 100 weight sections, the improvement beyond constant value is not found, but has a problem on which a manufacturing cost rises, and that of the graft efficiency of vinyl polymer is not preferred.

[0015]What 10 hour half life period temperature for which it asked by the pyrolysis in the cumene of 0.02-mol [l. ] concentration is in 100-105 \*\* as a vinyl monomer shown by the above-izing 1. or \*\* 2, and has activation energy in the range of 32 - 35 kcal/mol is preferred. In order to control the pyrolysis of the peroxy carbonate group introduced into vinyl polymer, it is required to polymerize at the temperature of 90 \*\* or less. When the polymerization time is 80-90 \*\* in polymerization temperature, the case below less than 12 hours and 80 \*\* is preferred because of economical efficiency, in order that considering it as less than 15 hours may control the pyrolysis of a peroxy carbonate group.

[0016]As a polymerization method used for this invention, a publicly known solution polymerization method, a mass polymerization method, etc. are adopted conventionally. It is preferred to polymerize in the vinyl monomer which dissolves the inside of the good solvent of the peroxy group content vinyl polymer graft-sized especially or the vinyl polymer concerned.

[0017]As a vinyl monomer which has a peroxy carbonate group shown by \*\* 1 in this invention, t-butylperoxy AKURIROIROKISHI ethyl carbonate, t-amyl peroxy AKURIROIROKISHIECHIRU carbonate, t-hexylperoxy AKURIROIROKISHIECHIRU carbonate, t-butylperoxy METAKURIROIROKISHI ethyl carbonate, t-amyl peroxy METAKURIROIROKISHIECHIRU carbonate, t-hexylperoxy METAKURIROIROKISHIECHIRU carbonate, t-butylperoxy AKURIROIROKISHI ethoxyethyl carbonate, t-HEKISHIRUPERUOKISHIAKURIRO yloxy ethoxyethyl carbonate, t-butylperoxy METAKURIROIROKISHI ethoxyethyl carbonate, t-hexylperoxy METAKURIROIROKISHI ethoxyethyl carbonate, etc. are raised.

[0018]As a vinyl monomer which has a peroxy carbonate group shown by \*\* 2, t-butylperoxy allyl carbonate, t-amyl peroxy allyl carbonate, t-hexylperoxy allyl carbonate, t-butylperoxy metallyl carbonate, t-amyl peroxy metallyl carbonate, t-hexylperoxy metallyl carbonate, etc. are raised.

[0019]t-butylperoxy AKURIROIROKISHI ethyl carbonate among the vinyl monomers shown by the above-izing 1 or \*\* 2, t-butylperoxy METAKURIROIROKISHI ethyl carbonate, t-butylperoxy allyl carbonate, and t-butylperoxy metallyl carbonate are used suitably.

[0020]The copolymeric vinyl monomer used by this invention should just have a compound of the above-izing 1 or \*\* 2, and copolymeric, and is suitably chosen according to the use for which graft-sized inorganic matter particles are used. That is, it is broadly chosen from the hydrophilic vinyl monomer which forms water-soluble polymer to the hydrophobic vinyl monomer which forms a hydrophobic polymer.

[0021]For example, as the vinyl monomer of \*\* 1, and a vinyl monomer which has copolymeric, they are methyl acrylate and/or methyl methacrylate. [It is named methyl acrylate generically below (meta). It is ] like the following. Ethyl acrylate (meta), acrylic acid (meta)-n-propyl, (Meta) Acrylic acid isopropyl, metaglycidyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic acid-n-butyl, isobutyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic acid-t-butyl, acrylic acid (meta)-2-ethylhexyl, (Meta) Acrylic acid octyl, acrylic acid (meta) lauryl, acrylic acid (meta) stearyl, (Meta) Acrylic acid cyclohexyl, acrylic acid (meta) benzyl, (Meta) Acrylic acid - Acrylic ester, such as N and N-dimethylaminoethyl (meta), (Meta) Acrylic acid hydroxyl ethyl ester, acrylic acid (meta) hydroxy propyl ester, (Meta) The hydroxy

ester of acrylic acid like acrylic acid-3-Krol 2-hydroxy propyl ester (meta), (Meta) Acrylic acid triethylene glycol ester, ester of the polyethylene glycol of acrylic acid and polypropylene glycol like acrylic acid (meta) dipropylene glycol ester (meta), Aromatic vinyl type monomers, such as styrene, vinyltoluene, and alpha-methylstyrene, acrylamide (meta), Amide group content vinyl system monomers, such as N-methylol(meth)acrylamide, N,N-dimethyl(meta) acrylamide, N-(meta) acryloyl morpholine, and 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid, acrylic acid (meta), itaconic acid, etc. are raised. These vinyl monomers may be used alone and may use two or more sorts together as a copolymer component.

[0022]As the vinyl monomer of \*\* 2, and a vinyl monomer which has copolymeric, a disconjugation mold vinyl monomer like carboxylic acid vinyl ester, such as formic acid vinyl, vinyl acetate, vinyl propionate, and stearic acid vinyl, or VCM/PVC is raised. These monomers may use together and use one sort or two sorts or more.

[0023]Next, how to graft-ize a vinyl monomer further by making the peroxy group in vinyl polymer into a polymerization initiator is explained using the inorganic particles which were obtained by the aforementioned method and which have peroxy group content vinyl polymer as a graft chain.

[0024]In this graft-ized reaction, once the particles by which peroxy group content vinyl polymer was graft-ized are isolated from the inside of said polymerization system, they may be used, and while they had made it exist in said polymerization system, they may be continued and used. It is appropriate to carry out in the good solvent to peroxy group content vinyl polymer on the surface of a particle and the graft-ized polymer. The preparation conditions in particular of particles and a vinyl monomer that peroxy group content vinyl polymer was graft-ized do not receive restrictions, but \*\*\*\* setting out is carried out by the purpose.

[0025]It is preferred to perform a graft-ized reaction above 90 \*\* from a graft efficiency side and a point of economical efficiency, and it is still more preferred to carry out in the range which is 100-130 \*\*. The temperature below 90 \*\* shows the tendency for a reaction to take a long time and for graft efficiency to also fall. Even if it exceeds 130 \*\*, the tendency for graft efficiency to fall is shown.

[0026]The vinyl monomer used at a graft-ized reaction does not have limitation, and is broadly chosen by the purpose. For example, various kinds of above vinyl monomers can be used. When the polymerization conversion of the graft-ized reaction time of peroxy group content vinyl polymer is not so high, temperature up of the residual vinyl monomer can be carried out to not less than 90 \*\*, without isolating, and a polymerization can also be continued as it is. In this case, to vinyl monomer 100 weight

section, although the vinyl monomer of the above-izing 1 and 2 will also be used for a polymerization reaction, if \*\* 1 or the compound of 2 is 30 or less weight sections, evil will not arise substantially. It is also a desirable method to carry out temperature up to not less than 90 \*\*, and to polymerize after adding the target vinyl monomer in a polymerization system.

[0027]Measurement of the graft efficiency of the graft-ized reaction time of this invention and a graft rate is possible by a publicly known method. For example, centrifugation operation is performed until the graft-ized inorganic particles dissociate thoroughly after dilution adjustment with the good solvent of the vinyl polymer which uses the reactant or reaction solution of the specified quantity for a graft-ized reaction as indicated to the 22nd volume of a polymer journal, and 827 pages (1990). Subsequently, the taken-out graft-ized inorganic matter particles can be dried and it can ask by performing a Soxhlet extraction further.

[0028]

[Function]A peroxy group or azo is introduced into the surface of inorganic particles in accordance with a conventional method, and the peroxy group or azo of this non-subtlety particle surface is made into a polymerization initiator. The radical polymerization of the specific vinyl monomer which has a peroxy carbonate group shown by above-mentioned \*\* 1 or \*\* 2, and this and the vinyl monomer which has copolymeric is carried out with the low polymerization temperature of 90 \*\* or less. And the vinyl polymer which has a peroxy carbonate group in a side chain is graft-ized by the inorganic particle surface.

[0029]Since this polymerization reaction is performed at low temperature 90 \*\* or less, decomposition of the vinyl monomer which has a peroxy carbonate group is controlled, and the peroxy carbonate group used as the polymerization initiator of a next stage remains efficiently. This polymerization is performed easily and smoothly by the radical polymerization.

[0030]Next, the radical polymerization of the vinyl monomer is carried out at the temperature over 90 \*\* by making into a polymerization initiator the peroxy carbonate group contained in the graft chain of a non-subtlety particle surface. And the graft of the vinyl polymer is carried out to a non-subtlety particle surface, and graft-ized vinyl polymer is manufactured. In this polymerization reaction, graft-ization is efficiently performed using the peroxy carbonate group contained in the graft chain of a non-subtlety particle surface.

[0031]

[Example]Hereafter, working example and a comparative example explain this

invention concretely. The cable address of the vinyl monomer which has the peroxy carbonate group used in each example, the cable address of a vinyl monomer used for the polymerization, and the characteristic of the inorganic particles used for the graft-ized reaction are shown below. In each example, % expresses weight % and a part expresses a weight section.

MEC: t-butylperoxy METAKURIROIROKISHI ethyl carbonate AEC:t-butylperoxy AKURIROIROKISHI ethyl carbonate AC:t-butylperoxy allyl carbonate MMA : Methyl methacrylate St:styrene AN : Acrylonitrile DMAAm: Dimethylacrylamide VAc:vinyl-acetate silica: Mean-particle-diameter  $\approx$ 16nm and specific surface area  $\approx$ 200m<sup>2</sup>/g, OH radical  $\approx$ 1.37 mmol/g (product [ made from Japanese Aerosil, Inc. ] Aerosil 200)

Titanium oxide: Mean-particle-diameter  $\approx$ 120nm and specific surface area  $\approx$ 90-150m<sup>2</sup>/g, OH radical  $\approx$ 0.77 mmol/g (Titan Kogyo K STT-made from K. 30)

Ferrite: Mean-particle-diameter [ of 15 nm ], and specific surface area  $\approx$ 110m<sup>2</sup>/g, OH radical  $\approx$ 0.50 mmol/g (Ultrafine nickelzinc ferrite by Sumitomo Cement Co., Ltd.)

(Reference example 1) Azo was introduced into the surface in accordance with the method a polymer journal, the 22nd volume, and given in 827 page (1990), using silica, titanium oxide, and a ferrite as inorganic particles. The reaction was advanced as follows.

[0032]Five copies of 3-glycidioxypropyltrimetoxysilane, said ten copies of each inorganic particle, and 95 copies of toluene were taught to the reactor provided with the thermometer, the agitator, and the reflux condenser, and it heated at 110 \*\*, and stirred at the temperature for 8 hours. After-reaction inorganic matter particles were taken out, the Soxhlet extraction using methanol was performed, the unreacted material was removed, and the inorganic particles into which the glycidioxy group was introduced were obtained.

[0033]Next, said nine copies of inorganic particles, 1.5 copies of 4,4'-azobis (4-cyanopentanoic acid), 0.2 copy of alpha-picoline, and 150 copies of DMSO were taught to said reactor, and the reaction was performed at 50 \*\* for 5 hours. Methanol washed each inorganic particle after the reaction, and the inorganic particles which carried out reduced pressure drying at 25 more \*\*, and introduced azo were obtained.

[0034]The introduction amount of azo was computed from the nitrogen volume by ultimate analysis about each inorganic particle. As a result, as for the amount of azoes of the silica surface, the amount of azoes on 0.05 mmol/g and the surface of a ferrite of the amount of azoes on 0.07 mmol/g and the surface of titanium oxide was 0.03 mmol/g.

[0035]Hereafter, the azo content inorganic matter particles obtained with the above are



called azo silica, azotitanium oxide, and an azo ferrite, respectively.  
(Working example 1)

(1) The reactor provided with the graft-ized reaction temperature meter, agitator, and reflux condenser of peroxy group content vinyl polymer, It heated at 80 \*\*, blowing nitrogen gas, the mixed solution which consists of five copies of azo silica, 16 copies of St, four copies of MEC(s), and 25 copies of toluene was prepared, and the radical polymerization was performed for 10 hours. Polymerization conversion was 45% as a result of measuring the amount of residual St, and the amount of MEC(s) by gas chromatogram (henceforth GC).

[0036]150 copies of toluene was added and diluted to reaction \*\*\*\* after cooling. Diluted solution was moved to the centrifuge tube, and by 12000 rpm and the centrifugation operation of 1 hour, the silica by which polymer was graft-ized was settled thoroughly and taken out. Then, silica was supplied in 200 copies of toluene, it was immersed at 50 \*\* for 3 hours, and unreacted vinyl polymer and monomer were removed. After repeating this operation twice, reduced pressure drying was carried out at 25 \*\*, and the graft rate was searched for with the following formula.

[0037]Graft rate =(inorganic particle weight before inorganic particle weight-reaction after reaction)/(inorganic particle weight before reaction) x100, as a result a graft rate were 32%.

(2) Five copies of graft-ized silica obtained above (1), 20 copies of St, and 25 copies of toluene were taught to the same reaction apparatus as the secondary graft-ized reaction above (1) of the vinyl monomer from graft-ized vinyl polymer, and the radical polymerization reaction was performed at 110 \*\* for 10 hours.

[0038]After ending reaction, when the graft rate was searched for by the same method as the above (1), it was shown that it is 45%. From this result, it asked for the graft efficiency of vinyl polymer on the basis of azo silica (silica before the graft-ized reaction of (1)) according to the following formula.

[0039]It was shown that graft efficiency =(weight of azo silica after weight-reaction of azo silica before reaction)/(weight of azo silica before reaction) x100, as a result graft efficiency are dramatically as good as 91%.

(Working example 2) After the end of the same reaction as (1) of working example 1, temperature up was succeedingly carried out to 110 \*\*, and the radical polymerization reaction was continued for further 10 hours. The polymerization conversion of St was 96%.

[0040]When graft efficiency was computed by the same method as working example 1, the good value of 78% was obtained.

(Comparative example 1) Five copies of azo silica, 20 copies of St, and 25 copies of toluene were taught to the same reaction apparatus as working example 1, it carried out at 80 °C and the polymerization reaction was performed at 110 °C for 10 hours for 10 hours. The polymerization conversion of St was 49%.

[0041]The graft efficiency for which it asked by the same method as working example 1 was 38%.

(Comparative example 2) Except [all] having changed the polymerization temperature of 110 °C of the 2nd step in working example 2 into 87 °C, it polymerized on the same conditions as working example 2. As a result, graft efficiency was 42%.

[0042]As mentioned above, the graft efficiency excellent in working example 1 and 2 was attained by easy operation. On the other hand, in the case (comparative example 2) where the case (comparative example 1) of the conventional method which does not use the above-izing 1 or the vinyl monomer of 2, and the polymerization temperature of the 2nd step are outside the range of this invention 90 °C or less, graft efficiency fell to the degree very much.

(Working example 3)

(1) It heated at 75 °C, blowing nitrogen gas into the reactor used in graft-ized reaction working example 1 of peroxy group content vinyl polymer, the mixed solution which consists of five copies of azo ferrites, 35 copies of VAc(s), five copies of AC, and 75 copies of ethyl acetate was prepared, and the radical polymerization was performed for 8 hours. Polymerization conversion was 70%.

[0043]Subsequently, it asked for graft efficiency by the same method as working example 1 except having used ethyl acetate for the change of toluene of working example 1. As a result, it was shown that graft efficiency is 28%.

(2) Five copies of graft-ized ferrites obtained with the secondary graft-ized reaction above (1) of the vinyl monomer from graft-ized vinyl polymer, 20 copies of MMA, and 25 copies of ethyl acetate were prepared into autoclave, and the radical polymerization reaction was performed at 120 °C for 5 hours.

[0044]After ending reaction, when the graft rate was searched for by the same method as the above (1), it was shown that it is 41%. From this result, it was shown that the graft efficiency of vinyl polymer on the basis of an azo ferrite (ferrite before the graft-ized reaction of (1)) is dramatically as good as 79%.

(Comparative example 3) The mixed solution which becomes the same reaction apparatus as working example 1 from five copies of azo ferrites, 40 copies of VAc(s), and 75 copies of ethyl acetate was prepared, and the polymerization was performed for 15 hours. Polymerization conversion was 75%.

[0045]Subsequently, it asked for graft efficiency by the same method as working example 1 except having used ethyl acetate instead of toluene of working example 1. As a result, it was shown that graft efficiency is 30%.

[0046]As mentioned above, in the case of the conventional method which does not use the above-izing 1 or the vinyl monomer of 2 to good graft efficiency having been attained in working example 3 (comparative example 3), graft efficiency was low.

(Working example 4-7, comparative examples 4-6) Vinyl polymer and the various vinyl monomers which have the azo inorganic matter particles of a kind and quantity and peroxy carbonate group which are shown in the following tables 1 and 2 were taught into methyl cellosolve, and the graft-ized reaction was performed. Polymerization conditions and a polymerization result are combined with Tables 1 and 2, and are shown. Graft efficiency was measured by the same method as working example 1 using the solvent used for the polymerization.

[0047]

[Table 1]

[0048]

[Table 2]

[0049]The graft efficiency excellent in working example 4-7 was obtained from the result of Table 1 and 2. On the other hand, graft efficiency was low when not using the above-izing 1 or the vinyl monomer of 2 (comparative examples 4-6).

[0050]

[Effect of the Invention]As explained in full detail above, according to this invention, the vinyl monomer of specific structure which has a peroxy carbonate group is used, Since it polymerizes by a radical polymerization method while being able to raise the graft efficiency of vinyl polymer to a non-subtlety particle surface, since it polymerizes gradually with predetermined polymerization temperature, control of a polymerization reaction does so the outstanding effect that it is easy and there are few restrictions of vinyl polymer.

特開平5-295052

(43)公開日 平成5年(1993)11月9日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 292/00	M C Q	7142-4 J		
4/32	M E T	7167-4 C		
291/00	M P Z	7142-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平4-104917	(71)出願人	000004341 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号
(22)出願日	平成4年(1992)4月23日	(72)発明者	坪川 紀夫 新潟県新潟市五十嵐2の町8050番地
		(72)発明者	押部 義宏 愛知県知多郡武豊町字鹿子田7番地
		(72)発明者	大村 博 愛知県知多郡武豊町字六貫山5丁目3番地 1号
		(74)代理人	弁理士 恩田 博宣

(54)【発明の名称】 グラフト化ビニルポリマーの製造方法

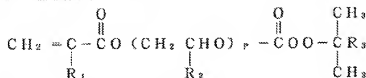
(57)【要約】

【目的】 無機微粒子へのビニルポリマーのグラフト効率を向上させることができるとともに、重合反応の制御が容易で、重合反応に用いるビニルモノマーの制約が少ないグラフト化ビニルポリマーの製造方法を提供する。

【構成】 無機微粒子の表面に常法により導入されたペルオキシ基又はアゾ基を重合開始剤として、ペルオキシカーボネート基を有する特定構造のビニルモノマーと、これと共重合性を有するビニルモノマーとが90℃以下の重合温度で共重合され、開鎖にペルオキシカーボネート基を有するビニルポリマーが無機粒子表面にグラフト重合される。次に、無機微粒子表面のグラフト鎖に含有されるペルオキシカーボネート基を重合開始剤として、90℃を超える温度でビニルモノマーが重合され、無機微粒子表面にビニルポリマーがグラフトされることにより、グラフト化ビニルポリマーが製造される。

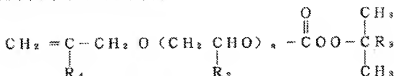
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機微粒子の表面に導入されたペルオキシ基又はアゾ基を重合開始剤として、下記化1又は化2で示されるペルオキシカーボネート基を有するビニルモノマーと同一ビニルモノマーに対し共重合性を有するビニルモノマーとを90℃以下の温度でラジカル重合して、側鎖にペルオキシカーボネート基を有するビニルポリマ



式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> は水素原子又はメチル基、R<sub>3</sub> は炭素数1～5のアルキル基を示す。pは1又は2である。

【化2】



式で、R<sub>2</sub> は水素原子又はメチル基、R<sub>3</sub> は炭素数1～5のアルキル基、R<sub>4</sub> は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す。qは0、1又は2である。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高分子材料の改質材、高分子材料との複合材、さらには磁性付与材や磁性流体等として利用される無機微粒子について、その表面に種々のビニルポリマーを効率的にグラフト化できるグラフト化ビニルポリマーの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 各種無機微粒子を磁性付与材として利用する場合や、高分子材料の改質材、高分子材料との複合材として利用する場合、無機微粒子が有機溶剤や各種の有機材料、各種高分子材料中でより均一に分散することが求められる。この分散性を向上させるには、無機微粒子間に働く結合力を小さくするか、あるいは分散媒との親和性を良くする必要がある。

【0003】 この手段として、無機微粒子表面に分散媒と親和性の良いポリマー鎖をグラフトすることが有効な方法である。例えばポリマージャーナル、第22巻、S27頁(1990)に記載されているように、ペルオキシ基又はアゾ基を無機微粒子の表面に導入し、このラジカル重合開始剤を利用してビニルポリマーをグラフト重合することが知られている。

【0004】 また、高分子学会予稿集、第40巻、1686頁(1991)に記載されるように、ペンダントにC(O)K基やC(O)<sup>-</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>基を持つポリマーを無機微粒子表面にグラフトしておき、さらにこのグラフト鎖を足場としてC(O)K基を重合開始剤としてアニオン重合するか、あるいはC(O)<sup>-</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>基を重合開始剤と

を前記無機微粒子の表面にグラフト重合し、さらに90℃を越える温度で当該無機微粒子表面のグラフト鎖に含有されるペルオキシカーボネート基を重合開始剤として目的とするビニルモノマーをラジカル重合することを特徴とするグラフト化ビニルポリマーの製造方法。

## 【化1】

してカチオン重合をすることにより、無機微粒子表面へのポリマーのグラフト量を増加させて無機微粒子の分散性を向上させることが検討されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前者の方法は、目的とする用途によってポリマーのグラフト量が不足して十分な分散性が発現できない場合もあり、ビニルポリマーのグラフト効率をさらに向上させることが求められていた。

【0006】 また、後者の方法は、ポリマーのグラフト量を増加させる方法として有用な反面、カチオン重合法あるいはアニオン重合法によるため、pH、濃度、温度などの反応条件の調整が複雑で、反応の制御が困難であったり、重合可能なモノマーが制約を受けるという問題があった。

【0007】 本発明はこれら従来の問題に着目してなされたものであって、その目的は無機微粒子へのビニルポリマーのグラフト効率を向上させることができるとともに、重合反応の制御が容易で、重合反応に用いるビニルモノマーの制約が少ないグラフト化ビニルポリマーの製造方法を提供することにある。

## 【0008】

【問題点を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明のグラフト化ビニルポリマーの製造方法では、無機微粒子の表面に導入されたペルオキシ基又はアゾ基を重合開始剤として、前記化1又は化2で示されるペルオキシカーボネート基を有するビニルモノマーと同一ビニルモノマーに対し共重合性を有するビニルモノマーとを90℃以下の温度でラジカル重合して、側鎖にペルオキシカーボネート基を有するビニルポリマーを前記無機微粒子の表面にグラフト重合し、さらに90℃を越え

る温度で当該無機微粒子表面のグラフト鎖に含有されるペルオキシカーボネート基を重合開始剤として目的とするビニルモノマーをラジカル重合することを特徴としている。

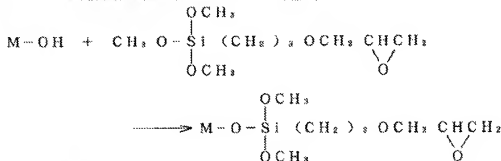
【0009】次に、本発明の各構成要件について詳細に説明する。まず、本発明で使用される無機微粒子について説明する。この無機微粒子はその表面に、重合開始基であるペルオキシ基又はアゾ基を導入できる反応性基を有する限り特に限定されない。例えば、シリカ、酸化チタン、フェライト類、カーボンブラック等が対象となる。またその粒子径の制約もなく、数nmの超微粒子から数100μmオーダーの比較的粒子径の大きいものま

で幅広く対象とされる。

【0010】次に、この無機微粒子表面にペルオキシ基含有ビニルポリマーをグラフト共重合する方法について説明する。無機微粒子表面へのペルオキシ基又はアゾ基の導入については、公知の方法に従って行われる。例えば、ポリマージャーナル、第22巻、827頁(1990)に記載される方法によって、アゾ基をシリカ、酸化チタン、フェライト等の表面に導入できる。すなわち、無機微粒子表面に存在するOH基を反応点とし、下記の化3及び化4に示した反応式に従って導入される。

【0011】

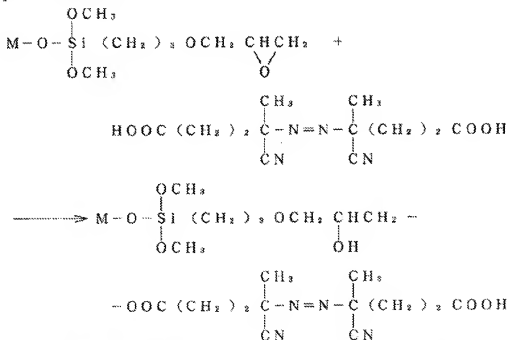
【化3】



【0012】但し、Mは無機微粒子を表す。

【化4】

【0013】



【0014】次に、無機微粒子表面へのペルオキシ基含有ビニルポリマーのグラフト化反応によるグラフト化ビニルポリマーの製造方法について説明する。グラフト化ビニルポリマーは、前記のような方法で準備した、表面にペルオキシ基又はアゾ基を有する無機微粒子の存在下で、当該ペルオキシ基又はアゾ基を重合開始源とする条件下で、目的とするビニルポリマーを構成し、カン化1又は2で示される化合物と、これと共重合性を有するビ

ニルモノマーとのラジカル共重合反応によって合成される。化1、2の化合物の配合割合は、共重合性のビニルモノマー100重量部に対し、1～100重量部が好ましい。1重量部未満では、次段階で行なうビニルポリマーのグラフト化反応において、グラフト効率の向上が良好とは言えないため好ましくない。100重量部を越えてもビニルポリマーのグラフト効率は一定値以上の改善は見られず、製造コストが上昇する問題があり好ましく



化された微粒子とビニルモノマーの仕込み条件は特に制約を受けず、目的により適宜設定される。

【0025】グラフト化反応は、グラフト効率、経済性の点から、90℃以上で行なうことが好ましく、100～130℃の範囲で行なうのがさらに好適である。90℃未満の温度では、反応に長時間を要し、またグラフト効率も低下する傾向を示す。また、130℃を越えてもグラフト効率が低下する傾向を示す。

【0026】グラフト化反応で使用されるビニルモノマーは限定がなく、目的により幅広く選択される。例えば、前記のような各種のビニルモノマーが使用できる。また、ペルオキシ基含有ビニルポリマーのグラフト化反応時の重合転化率があまり高くない場合、残存ビニルモノマーを単離せずに90℃以上に昇温してそのまま重合を継続することもできる。この場合、前記化1、2のビニルモノマーも重合反応に使用されることになるが、ビニルモノマー100重量部に対し化1又は2の化合物が30重量部以下であれば実質的に弊害が生じない。さらに、目的とするビニルモノマーを重合系内に追加後、90℃以上に昇温して重合することも好ましい方法である。

【0027】本発明のグラフト化反応時のグラフト効率、グラフト率は、公知の方法で測定ができる。例えば、ポリマージャーナル第22巻、827頁(1990)に記載されているように、所定量の反応物又は反応溶液を、グラフト化反応に使用したビニルポリマーの良溶剤で希釈調整後、グラフト化された無機微粒子が完全に分離するまで遠心分離操作を行う。次いで、取り出したグラフト化無機微粒子を乾燥し、さらにソックスレー抽出を行なうことで求めることができる。

【0028】

【作用】無機微粒子の表面には、常法に従ってペルオキシ基又はアゾ基が導入され、この無機微粒子表面のペルオキシ基又はアゾ基を重合開始剤として、前述の化1又は化2で示されるペルオキシカーボネート基を有する特定のビニルモノマーと、これと共重合性を有するビニルモノマーとが90℃以下の低い重合温度でラジカル重合される。そして、鎖鎖にペルオキシカーボネート基を有するビニルポリマーが無機粒子表面にグラフト化される。

【0029】この重合反応は90℃以下の低温で行われるため、ペルオキシカーボネート基を有するビニルモノマーの分解が抑制され、次段階の重合開始剤となるペルオキシカーボネート基が効率良く残存する。また、この重合はラジカル重合により容易かつ円滑に行われる。

【0030】次に、無機微粒子表面のグラフト鎖に含有されるペルオキシカーボネート基を重合開始剤として、90℃を越える温度でビニルモノマーがラジカル重合される。そして、無機微粒子表面にビニルポリマーがグラフトされ、グラフト化ビニルポリマーが製造される。こ

の重合反応においては、無機微粒子表面のグラフト鎖に含有されるペルオキシカーボネート基を利用してグラフト化が効率良く行われる。

【0031】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。各例において用いたペルオキシカーボネート基を有するビニルモノマーの略号、重合に用いたビニルモノマーの略号、グラフト化反応に用いた無機微粒子の特性を以下に示す。なお、各例において、%は重量%、部は重量部を表す。

MEC：メープチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート

AEC：メープチルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート

AC：メープチルペルオキシアリルカーボネート

MMA：メタクリル酸メチル

St：スチレン

AN：アクリロニトリル

DMAAm：ジメチルアクリルアミド

VAc：酢酸ビニル

シリカ：平均粒子径＝16nm、比表面積＝200m<sup>2</sup>

／g、OH基＝1.37mmol／g(日本エアロジル株式会社製 Aerosil 200)

酸化チタン：平均粒子径＝120nm、比表面積＝90～150m<sup>2</sup>／g、OH基＝0.77mmol／g(チタン工業K.K.製STT-30)

フェライト：平均粒子径15nm、比表面積＝110m<sup>2</sup>／g、OH基＝0.50mmol／g(住友セメント株式会社製 Ultrafine nickel zinc

ferrite)

(参考例1)ポリマージャーナル、第22巻、827頁(1990)に記載の方法に従って、無機微粒子としてシリカ、酸化チタン、フェライトを用い、その表面にアゾ基を導入した。反応は次のように進めた。

【0032】温度計、攪拌機及び還流冷却器を備えた反応器に、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシリラン5部、前記各無機微粒子10部、トルエン5部を仕込み、110℃に加熱して同温度で8時間攪拌した。反応後無機微粒子を取り出してメタノールを用いたソックスレー抽出を行なって未反応物を除去し、グリシドキシ基の導入された無機微粒子を得た。

【0033】次に、前記無機微粒子9部、4,4'-アゾビス(4-シアロペンタン酸)1.5部、α-ヘキシルン0.2部、DMSO150部を前記反応器に仕込み、50℃にて5時間反応を行なった。反応後、各無機微粒子をメタノールで洗浄し、さらに25℃で減圧乾燥してアゾ基を導入した無機微粒子を得た。

【0034】アゾ基の導入量は、各無機微粒子について元素分析による窒素量から算出した。その結果、シリカ表面のアゾ基量は0.07mmol／g、酸化チタン表



面のアゾ基量は $0.05\text{mmol/g}$ 、フェライト表面のアゾ基量は $0.03\text{mmol/g}$ であった。

【0035】以下、前記で得たアゾ基含有無機微粒子をそれぞれ、アゾシリカ、アゾ酸化チタン、アゾフェライトと称する。

(実施例1)

(1) ペルオキシ基含有ビニルポリマーのグラフト化反応

温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた反応器を、窒素ガスを吹き込みながら $80^{\circ}\text{C}$ に加熱し、アゾシリカ5部、St 1.6部、MEC 4部、トルエン25部からなる混合溶液を仕込んで10時間ラジカル重合を行なった、ガスクロマトグラム(以下、GCという)で残存St量、MEC量を測定した結果、重合転化率は4.5%であった。

【0036】冷却後、反応溶液にトルエン150部を加えて希釈した。希釈溶液を遠心分離管に移し、 $1200\text{rpm}$ 、1時間の遠心分離操作により、ポリマーのグラフト化されたシリカを完全に沈殿させて取り出した。その後、トルエン200部中にシリカを投入し $50^{\circ}\text{C}$ にて3時間浸漬して未反応のビニルポリマー及びモノマーを除去した。この操作を2回繰り返した後 $25^{\circ}\text{C}$ で減圧乾燥し、次式によりグラフト率を求めた。

【0037】グラフト率 $=$ 〔反応後の無機微粒子重量-反応前の無機微粒子重量〕 $\div$ 〔反応前の無機微粒子重量〕 $\times 100$

この結果、グラフト率は3.2%であった。

(2) グラフト化ビニルポリマーからのビニルモノマーの2次グラフト化反応前記(1)と同じ反応装置に、前記(1)で得たグラフト化シリカ5部、St 2.0部、トルエン25部を仕込んで $110^{\circ}\text{C}$ で10時間ラジカル重合反応を行なった。

【0038】反応終了後、前記(1)と同じ方法によりグラフト率を求めたところ4.5%であることが示された。この結果から、アゾシリカ(1)のグラフト化反応前のシリカ)を基準にしたビニルポリマーのグラフト効率を次式に従って求めた。

【0039】グラフト効率 $=$ 〔反応前のアゾシリカの重量-反応後のアゾシリカの重量〕 $\div$ 〔反応前のアゾシリカの重量〕 $\times 100$

その結果、グラフト効率は、9.1%と非常に良好であることが示された。

(実施例2) 実施例1の(1)と同じ反応の終了後、引き続き $110^{\circ}\text{C}$ に昇温しさらに10時間ラジカル重合反応を継続した。Stの重合転化率は9.6%であった。

【0040】実施例1と同じ方法によりグラフト効率を算出したところ、7.8%という良好な値が得られた。

(比較例1) 実施例1と同じ反応装置に、アゾシリカ5部、St 2.0部、トルエン25部を仕込んで $80^{\circ}\text{C}$ にて10時間、さらに $110^{\circ}\text{C}$ で10時間重合反応を行なっ

た。Stの重合転化率は4.9%であった。

【0041】実施例1と同じ方法により求めたグラフト効率は3.8%であった。

(比較例2) 実施例2における第2段の重合温度 $110^{\circ}\text{C}$ を $87^{\circ}\text{C}$ に変えた以外は、全て実施例2と同じ条件で重合を行なった。この結果、グラフト効率は4.2%であった。

【0042】上記のように、実施例1、2では優れたグラフト効率が容易な操作により達成された。これに対し、前記化1又は2のビニルモノマーを用いない従来法の場合(比較例1)や第2段の重合温度が $90^{\circ}\text{C}$ 以下の本発明の範囲外の場合(比較例2)では、グラフト効率は極度に低下した。

(実施例3)

(1) ペルオキシ基含有ビニルポリマーのグラフト化反応

実施例1で使用了した反応器に窒素ガスを吹き込みながら $75^{\circ}\text{C}$ に加熱し、アゾフェライト5部、VAc 3.5部、AC 5部、酢酸エチル75部からなる混合溶液を仕込んで8時間ラジカル重合を行なった。重合転化率は7.0%であった。

【0043】次いで、実施例1のトルエンの代わりに酢酸エチルを使用した以外は、実施例1と同様の方法によりグラフト効率を求めた。その結果、グラフト効率は2.8%であることが示された。

(2) グラフト化ビニルポリマーからのビニルモノマーの2次グラフト化反応

前記(1)で得たグラフト化フェライト5部、MMA 2.0部、酢酸エチル25部をオートクレーブ中に仕込んで $120^{\circ}\text{C}$ で5時間ラジカル重合反応を行なった。

【0044】反応終了後、前記(1)と同じ方法によりグラフト率を求めたところ4.1%であることが示された。この結果から、アゾフェライト(1)のグラフト化反応前のフェライト)を基準にしたビニルポリマーのグラフト効率は、7.9%と非常に良好であることが示された。

(比較例3) 実施例1と同じ反応装置に、アゾフェライト5部、VAc 4.0部、酢酸エチル75部からなる混合溶液を仕込んで15時間重合を行なった。重合転化率は7.5%であった。

【0045】次いで、実施例1のトルエンの代わりに酢酸エチルを使用した以外は、実施例1と同じ方法によりグラフト効率を求めた。その結果、グラフト効率は3.0%であることが示された。

【0046】上記のように、実施例3では良好なグラフト効率が達成されたのに対し、前記化1又は2のビニルモノマーを用いない従来法の場合(比較例3)、グラフト効率は低いものであった。

(実施例4～7、比較例4～6) 下記表1、2に示す種類と量のアゾ無機微粒子、ペルオキシカーボネート基を

有するビニルポリマー、各種ビニルモノマーをメチルセロソルブ中に仕込みグラフト化反応を行なった。重合条件、重合結果を表1、2に併せて示す。尚、グラフト効率<sub>率</sub>は重合に使用した溶剤を用い、実施例1と同様の方法

で測定した。

【0047】

【表1】

実施例又は比較例		実施例 4	比較例 4	実施例 5	比較例 5
混合物 組成 (部)	アゾ酸化チタン	5.0	5.0	—	—
	アゾフェライト	—	—	5.0	5.0
	アゾシリカ	—	—	—	—
	M E C	—	—	—	—
	A E C	3.0	—	2.0	—
	メチルセロソルブ	45.0	45.0	45.0	45.0
	S t	19.5	21.7	—	—
	A N	7.5	8.3	—	—
	M M A	—	—	28.0	30.0
	D M A A m	—	—	—	—
重合温度 (°C) × 重合時間 (H r)		80×5 110×5	80×10 —	80×5 110×5	80×10 —
グラフト効率 (%)		98	41	102	44

【0048】

【表2】

実施例又は比較例		実施例 6	実施例 7	比較例 6
混合物 組成 (部)	アゾ酸化チタン	—	—	—
	アゾフェライト	—	—	—
	アゾシリカ	5.0	5.0	5.0
	M E C	4.0	4.0	—
	A E C	—	—	—
	メチルセロソルブ	95.0	95.0	95.0
	S i	—	—	—
	A N	—	—	—
	MMA	23.0	—	—
	DMA A m	23.0	46.0	50.0
重合温度 (°C) × 重合時間 (H r)		80×5 110×5	80×5 110×5	80×10 —
グラフト効率 (%)		114	108	48

【0049】表1及び表2の結果から、実施例4〜7では優れたグラフト効率が得られた。一方、濃記化1又は2のビニルモノマーを用いない場合(比較例4〜6)、グラフト効率は低いものであった。

【0050】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、ヘルオキシカーボネート基を有する特定構造のビニルモノ

マーを用い、所定の重合温度で段階的に重合を行うことから、無機微粒子表面へのビニルポリマーのグラフト効率を向上させることができるとともに、重合をラジカル重合法により行うことから、重合反応の制御が容易で、ビニルポリマーの制約が少ないという優れた効果を奏する。